LEZIONE SOPRA LE AFFINITÀ CHIMICHE DEL DOTTOR FISICO GIROLAMO MELANDRI P...

Girolamo Melandri Contessi

Digitized by Google

LEZIONE

SOPRA

LE AFFINITÀ CHIMICHE

DEL DOTTOR FISICO

GIROLAMO MELANDRI

P. SUPPLEMENTARIO E DIMOSTRATORE DI CHIMICA GENERALE NELLA R. UNIVERSITA' DI PADOVA,

MEMBRO DELL' ACCADEMIA DI SCIENZE, LETTERE ED ARTI DELLA STESSA CITTA', SOCIO CORRISPONDENTE DELLA SOCIETA' DEI GEORGOFILI DI FIRENZE, DELLA SOCIETA' MEDICA DI BOLOGNA, DELLA SOCIETA' D' INCORRAGGIAMENTO DI MILANO ec.

PADOVA

NEL SEMINARIO

1809.

Digitized by Google

Ai Giovani Studenti di Chimica della R. Università di Padova.

Vi presento in questo Opuscolo il compendio di quelle dottrine sul sistema delle affinità chimiche, di cui avete udito lo sviluppo in tre lezioni datevi sul principio di quest' anno. Vi richiamo alla memoria quanto vi dissi nella prima lezione, che la dottrina delle affinità chimiche è l'unica base sulla quale si appoggia tutta quanta la scienza chimica, e che deve perciò essere ben appresa da chi vuole applicarsi con profitto allo studio di questa sublime ed utile facoltà. Nelle dimostrazioni delle proprietà chimiche delle so-

Digitized by Google

stanze semplici e composte, ogni giorno vi do l'applicazione dei principj generali stabiliti sulle affinità, e vi confermo i medesimi colle moltiplici sperienze che istituisco: se non vi ricordaste i principj, non potreste intendere le applicazioni, ed oscure per voi sarebbono le spiegazioni dei molti fenomeni che continuamente osservate. Egli è per questo che mi sono determinato di darvene un compendio, il quale vi servirà come di un codice di leggi che sieguono i corpi nelle reciproche loro azioni. Questo compendio non è che un capitolo dell' Opera elementare di Chimica che ho sotto il torchio, ed io ve lo anticipo sotto forma di una lezione, perchè non vi ritardi l'istruzione sopra un tanto argomento: degli altri articoli di dottrina chimica avete già una guida nel testo che vi è prescritto. Studiate la dottrina delle affinità chimiche, e diverrete Chimici.

Digitized by Google

LEZIONE

DELLE

AFFINITÀ CHIMICHE.

Digitized by Google

Digitized by Google

Dell' affinità chimica di coesione e di combinazione.

1. GLi strumenti e le operazioni chimiche non sono che i mezzi per i quali il Chimico con certi artifizj dispone i corpi ad agire gli uni sugli altri; imperocchè le composizioni e decomposizioni chimiche, non meno che le aggregazioni alle quali tutti i risultati di qualche operazione si riducono, sono figlie immediate di un' azione che le molecole dei corpi esercitano reciprocamente tra loro. Una tale azione si disse (Cap. 1. n. 1.) essere principalmente determinata da una forza con varj nomi, chiamata affinità od attrazione chimica, e che cotesta forza d' affinità che anima le molecole dei corpi ad attrarsi le une colle altre, ha un modo d' agire proprio. Ora entrando nell' esame degli effetti prodotti dall'affinità, onde dall' analisi dei medesimi poter dedurre il modo d' agire di cotal forza generale, premettiamo una distinzione che si è fatta dell' affinità che ha luogo tra molecole simili, dall' affinità che mantiene l' unione di molecole dissimili. Si è conve-

Digitized by Google

nuto pertanto di chiamare *affinità di coesione* quella forza insita alle molecole integranti dei corpi, per cui si attraggono vicendevolmente e danno origine ai corpi estesi, le proprietà dei quali non differiscono da quelle delle molecole integranti: ed *affinità di combinazione* si è inteso di chiamare quella forza dalla quale le molecole dei corpi eterogenei sono animate ad attrarsi reciprocamente, per cui danno origine ai corpi composti, le proprietà dei quali diversificano da quelle dei componenti. Tanto poi l' affinità di combinazione, che quella di coesione non ha luogo se non tra le molecole ultime dei corpi; e giacchè è probabile che le molecole ultime in cui si possono dividere i corpi, non sieno in tutti di ugual sottigliezza, è pur probabile che l' affinità maggiore o minore di tali molecole sia in ragione della loro sottigliezza, la quale quanto sarà maggiore, esse si presenteranno a vicenda maggior superficie o punti d' attrazione, onde più strettamente unirsi in molecole più grosse ed in corpi estesi.

2. La diversa solidità, durezza, tenacità, solubilità ec. dei corpi diversi indica abbastanza che le molecole integranti dei varj corpi s' attraggono con più o meno forza, e quindi che l' affinità di coesione non è uguale in tutti i corpi. Questa si misura dalla resistenza che op-

Digitized by Google

pongono le loro molecole integranti alle forze antagoniste tendenti a separarle. La polverizzazione divide i corpi, ma non rompe affatto la coesione delle molecole integranti: imperocchè ridotto un corpo in una polvere impalpabile è ben lontano ancora dall' essere giunto all' ultima divisione, dove non si riscontri più pluralità di molecole simili. Le operazioni meccaniche, dice *Lavoisier*, non rompono, a parlar propriamente, l' aggregazione dei corpi. Tuttavia la polverizzazione è un' azione meccanica antagonista della coesione. I dissolventi poi sono i veri antagonisti della coesione, e principalmente il calorico (*a*) che è uno dei più validi dissolventi. Siccome per altro i dissolventi hanno un tal potere antagonista perchè le molecole loro tendono a combinarsi alle molecole dei corpi coerenti, e che si confondono perciò gli effetti dell' affinità di combinazione con quelli della forza di coesione; così si rende impossibile la misura esatta dell' affinità di coesione per mezzo dei dissolventi, atteso che l' azione di questi ultimi non può essere determinata se non dalla resistenza dei corpi coerenti alla soluzione, resistenza prodotta dall' affinità di coe-

(*a*) Cioè a dire la materia del calore o base del fuoco.

Digitized by Google

sione delle loro molecole integranti: per la qual cosa il problema resta appoggiato a due incognite. Tuttavia approssimativamente si giudica della energia dell' affinità di coesione, della relativa disposizione più o meno grande dei corpi alla solidità, e della resistenza che essi oppongono all' azione espansiva del calorico, o dei dissolventi. La coesione indebolita dall' azione del calorico si chiama *aggregazione*, e questo nome si applica pure dai varj autori indistintamente in luogo di coesione.

3. Le moltiplici e variate combinazioni delle sostanze a due, a tre, a quattro, le quali costituiscono l' immenso numero dei corpi composti esistenti nella natura e preparati dall' arte: le decomposizioni dei composti che danno origine a nuovi composti, e che escludono alcuni principj dalle combinazioni, comprovano che l' affinità di combinazione è parimente diversa nella intensità colla quale mantiene unite le molecole componenti dei varj corpi di composizione diversa. *Le sostanze hanno fra loro differenti gradi d' attrazione, i quali si riconoscono coll' osservazione* (*a*). Le sostanze fornite di molta affinità reciproca resistono e si oppon-

(*a*) *Fourcroy*, Système etc.

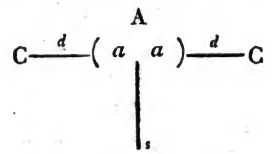
Digitized by Google

gono all' affinità delle sostanze più deboli, e le combinazioni delle sostanze fornite di poca affinità cedono all' azione di quelle che godono di un' affinità superiore. Queste sono conseguenze del principio stabilito che l' affinità di combinazione diversifica nei varj corpi. La misura per altro di questa affinità si piglia da altro elemento che dalla resistenza dei composti alla decomposizione, come si vedrà più innanzi.

4. Sebbene con due vocaboli si distingua l' affinità di combinazione da quella di coesione, non si dovrà credere non ostante che esse sieno sostanzialmente diverse nella specie, imperocchè esse sono, per quel che sembra, una sola forza soggetta alle istesse leggi, e risiedente nelle molecole dei corpi, sieno integranti oppure componenti, sieno semplici oppure composte. Alcuni però attribuiscono a cause piuttosto fisiche che chimiche l' affinità di coesione, e perciò la fanno essenzialmente differire dall' affinità di combinazione, che anzi la considerano opposta. Ma una tale opposizione o contrarietà non sembra differente dall' opposizione di un' affinità di combinazione forte, che resiste all' azione di un' affinità debole, o da un' affinità debole che viene superata da una più forte: possiamo diffatti rappresentare l' affi-

Digitized by Google

nità di coesione in contrasto con quella di combinazione, e poscia confrontare l'affinità di combinazione forte, opposta alla debole, nel modo seguente.



Sia A un corpo coerente solido (*a*), e C un dissolvente nel quale A si trovi immerso, e sieno *a a* le molecole integranti di A: abbiano le molecole integranti di A un' affinità di coesione $= s$, ed un' affinità di combinazione col solvente $C = d\,d$ (*b*): se s sarà maggiore di $d\,d$, cioè se la coesione di A sarà superiore all' affinità di combinazione di C, il corpo resterà indisciolto (ed ecco perchè la coesione si dice contraria alla combinazione), se sarà inferiore, esso si discioglierà. Lo stesso ha precisamente luogo quando si tratta di opporre una sostanza

---

(*a*) Per *coerenza* intenderemo l'effetto dell' affinità di coesione, e quindi *coerente* esprimerà l'effetto stesso applicato.

(*b*) Gioverà indicare ad alcuno che i segni $=$ significa uguale, $+$ significa più, $-$ significa meno.

Digitized by Google

fornita di maggiore o minore affinità, ad una data combinazione. Sia A un corpo composto delle molecole componenti *a* *à* tra di loro combinate con un' affinità *s* (*a*), e C sia una sostanza antagonista di *à* la qual tenda a combinarsi ad *à* stesso con un' affinità $= d$; se *d* sarà inferiore ad *s*, il composto A resterà immutato, e se sarà superiore, il composto A sarà da C decomposto, ed *a* restando escluso dalla combinazione si formerà il nuovo composto C*à*; si dovrà perciò dire che, giacchè A si oppone a C, o C ad A, l' affinità di combinazione è opposta all' affinità di combinazione? Tali apparenti contrarietà od opposizioni dell' affinità di coesione e di combinazione, non sono adunque se non conseguenze del principio stabilito più sopra (n. 3) che l' affinità cioè sia di coesione, sia di combinazione, è maggiore o minore nelle molecole dei varj corpi, e che tale risulta non solo confrontando la coesione colla coesione, e la combinazione colla combinazione, ma paragonando l' una all' altra, e considerandole della istessa specie; talmente che quando l' affinità di coesione delle molecole di un corpo è su-

---

(*a*) Non si ha che ad accentare un *à* nella Figura, e considerarla da una sola parte, perchè la figura serva anche per questa seconda rappresentazione.

Digitized by Google

periore all' affinità di combinazione delle molecole di un dissolvente per le molecole del corpo medesimo, il corpo resta solido, ed al contrario le molecole del solvente si combinano a quelle del corpo solido, e lo rendono fluido: alla guisa stessa che un composto binario è o non è decomposto da un terzo corpo, secondo che questo corpo ha o non ha un' affinità verso alcun principio del composto medesimo superiore all' affinità, che già mantiene e conserva la combinazione, opponendosi alle forze contrarie.

5. Che l' affinità di coesione non sia altrimenti contraria all' affinità di combinazione, risulta anche da ciò che la coesione è molte volte una forza cospirante a produrre le combinazioni, ed in generale tutte le combinazioni, la costituzione delle quali si approssima più o meno alla solidità. Ciò apparirà chiaro dalla rappresentazione seguente:

$$\frac{C}{24} \text{---} (a\ a) \text{---} n \text{---} (b\ b) \text{---} \frac{C}{35}$$

$$A = 20 \qquad B = 30$$

Digitized by Google

Sieno A e B due corpi tra loro antagonisti, C sia antagonista ad ognuno e dissolvente comune, ed *aa*, *bb* sieno le molecole integranti di A e di B. Abbia *a* con *a* un' affinità di coesione = 20 : *b* con *b* = 30 : *aa* con C abbiano un' affinità di combinazione = 24, e *bb* con C = 35; finalmente l'affinità di combinazione di *aa* con *bb* sia = *n*. È chiaro in questa supposizione che siccome le tendenze alla solidità di A e di B, ossieno le relative affinità di coesione di *aa* e *bb* sono inferiori all' affinità per la quale C tende ad *aa* ed a *bb*; A resterà sciolto in C, come pure vi resterà sciolto B. Si uniscano le due soluzioni CA, CB, e si ottenga combinazione di A con B: quivi le forze determinanti la combinazione AB saranno tutte quelle che si troveranno opposte alle combinazioni CA, CB, opposte ad AB; e giacchè non solo *n* si trova in opposizione a CC, ma vi si trovano pure le affinità di coesione di *aa*, e *bb* = 20 + 30, la somma di queste forze opposte a CC sarà quella che determinerà la combinazione AB, e quindi le forze cospiranti alla combinazione suddetta saranno *n* + 20 + 30 = *n* + 50, e le forze opposte ad AB saranno 24 + 35 = 59. Basterà perciò che *n* sia uguale solo a 10, perchè abbia luogo la combinazione AB, e l' esclusione

Digitized by Google

di C C (*a*). Qui si vede pertanto che la coesione di A e di B, ossieno le tendenze loro a separarsi dal dissolvente C espresse dalle rispettive affinità di coesione di *a a* e di *b b*, è quella che principalmente determina la combinazione di A con B, e ciò perchè la loro reciproca affinità $= n$ si è supposta assai piccola. Si poteva supporre grande l'affinità di combinazione di A con B, e piccole le affinità di coesione di *a a* e *b b* che il risultato sarebbe sortito lo stesso, ed il caso più conforme alle combinazioni degli acidi colle basi: ed era bastante il supporre *a a*, *b b* bastantemente grandi, che fossero un elemento necessario a produrre la combinazione A B. Dalla sopraddetta rappresentazione si vede ancora che non è meno contraria l'affinità di combinazione a quella di coesione, di quello sia l'affinità di combinazione all'affinità di combinazione; imperciocchè C si oppone a B A come si oppone a *b b* o ad *a a*, e quindi alla combinazione di B con A, come all'unione delle molecole integranti *a a* e *b b*. Resta pertanto dimostrata la medesimezza d'azione dell'affinità di combinazione e di quella di coesione.

(*a*) Si vedrà più innanzi come la quantità del solvente modifichi questa supposizione, e come il solvente stesso possa in altri casi cospirare alle combinazioni.

Digitized by Google

6. Da quanto si è fin qui stabilito intorno all' affinità di coesione fluisce come corollario necessario, che allor quando è distrutta la coerenza dei corpi, sussiste come prima l' affinità di coesione delle loro molecole integranti, non essendo che resa nascosta dall' antagonismo dei dissolventi, e vinta per una quantità di forza che è la differenza che risulta sottraendo il valore della coesione dal valore della combinazione: essa è perciò pronta a manifestare i suoi effetti subito che viene compensata questa differenza; così si vede che a far redivivere la coerenza del corpo A più sopra supposta = 20, distrutta dall' affinità del dissolvente C = 24, basta una debole affinità di una sostanza uguale a *s* aggiunta ad A o sottratta da C (*a*).

7. Su tali principj è appoggiata la spiegazione dei fenomeni delle *precipitazioni* causate

(*a*) Si può confrontare la coerenza dei corpi distrutta dai dissolventi alla natural costituzione di un elastro compresso da una data forza. Abbia p. e. quest' elastro una forza elastica come 9, e sia compresso da un peso come 10, egli resterà piegato, e distrutta rimarrà la sua primiera posizione: ma l'elasticità del medesimo sussisterà come prima, talchè se si leverà alquanto peso comprimente, o si aggiungerà alquanta forza elastica all'elastro, esso riprenderà la costituzione primiera.

Digitized by Google

nelle decomposizioni chimiche, le quali precipitazioni non si devono considerare se non come il *risultato di un diminuito rapporto dei corpi coi dissolventi*, sia perchè da una combinazione siasi aggiunta forza alla coesione, sia perchè l'affinità dei dissolventi verso i corpi disciolti sia stata divisa da altri corpi presenti che si combinino ai dissolventi medesimi; e dalle stesse cagioni si faranno dipendere pure le cristallizzazioni che succedono alle decomposizioni chimiche, le quali cristallizzazioni non sono poi in realtà che vere precipitazioni.

8. Dimostrati i rapporti della coesione colla combinazione, progrediamo ora nello sviluppo delle leggi dietro le quali l'affinità di combinazione esercita la sua potenza. Perchè le molecole dei corpi si combinino in causa della loro mutua affinità è necessario che esse sieno ad una determinata distanza, la qual distanza si chiama *sfera d'attività* o *d'attrazione*. Non si combineranno particelle, se esse non saranno poste entro una tale sfera d'attrazione, la quale si deve supporre limitatissima (*a*). Questa legge è comune tanto per l'affinità di combinazione

(*a*) Anzi si è supposto e si suppone da alcuni che l'affinità chimica non abbia luogo che al contatto.

Digitized by Google

quanto per quella di coesione. Una sostanza pertanto che sia disciolta in un solvente, può non aggregarsi, o non combinarsi ad un' altra presente, non solo perchè l'affinità del solvente glielo impedisca, ma anche perchè le molecole integranti sieno poste dal solvente fuori della loro sfera d'attrazione. Una prova di ciò si ha in tutti que' casi ne' quali senza diminuire la quantità del solvente, e solo forzando le molecole ad entrare nella reciproca loro sfera d'attività si ottiene combinazione, ed in altri casi nei quali distrutta una combinazione AB per mezzo di 100 C, mentre non poteva essere distrutta da 50 C, ed ottenuto AC, BC, nelle quali combinazioni C sia poscia ridotto a 50, non ostante A non si combina più a B solo, perchè le molecole di A e di B si trovano allontanate e poste fuori della sfera d'attrazione. Una conseguenza poi di questa legge si è che una sostanza disciolta non si combinerà ad un' altra che s' introduca nella soluzione, se non se in ragione delle molecole che si troveranno entro la sfera d'attrazione, e quindi le soluzioni molto allungate, come che composte di particelle assai lontane, saranno meno atte ad esercitare l'azione loro sopra que' corpi suscettibili di entrare in combinazione colle molecole disciolte.

Digitized by Google

Sebbene però le molecole de' corpi si debbano trovare entro una determinata e prossima sfera d'attività perchè sieno atte ad entrare in chimica unione, non è necessario che sieno tanto prossime perchè esercitino tra loro un' azione chimica, idonea a mantenerle in certi rapporti di distanza tra loro. Le molecole dei corpi esercitano tra loro un'azione che previene quella che cagiona la combinazione, e serve a mantenerle in uno stato d'equilibrio, il quale non viene tolto se non se cangiandosi i rapporti delle reciproche distanze, mediante un qualunque movimento; dal qual cangiamento di distanza nasce che alcune molecole si approssimano di più, altre si allontanano, e le più prossime insieme si uniscono o combinano. Ad una tale azione precorrente alla combinazione, si riferiscono le cristallizzazioni che nascono nei liquidi perfettamente in quiete all'agitarsi dei vasi in cui sono riposti; e così la formazione del ghiaccio in seguito ad un leggier movimento dell' acqua raffreddata al disotto del zero R. ed altri fenomeni molti analoghi ai riferiti.

9. L'esperienza insegna che una sostanza A agisce tanto più sopra un' altra B, quanto è maggiore la quantità sua presente. È infatti naturale che ciò avvenir debba, dappoichè l'affinità di una tale sostanza risulta dalle affinità

Digitized by Google

riunite delle molecole componenti, le quali se saranno in maggior numero, produrranno gli effetti di un cumulo o somma di forze maggiori. *Le sostanze adunque si attraggono in ragione della loro quantità.*

10. Le molecole di un corpo A che si attirino con quelle di un corpo B per combinarsi, si attirano mutuamente, vale a dire tanto quelle di A attirano quelle di B, quanto quelle di B attirano quelle di A. È difficile il calcolare la forza colla quale le une tendono alle altre e viceversa, ma è certo che la forza risultante è composta dalle due di A e di B, e che la combinazione è mantenuta da una tal forza composta. Quindi se le molecole di un terzo corpo C contrastino ad A le molecole del corpo B, C dovrà superare non la sola attrazione di A con B, ma la reciproca affinità di A con B, e di B con A. *L' affinità di combinazione è adunque reciproca.*

11. L' effetto immediato dell' affinità di combinazione è la formazione dei corpi composti. Le molecole che entrano in combinazione, si nascondono mutuamente le di loro proprietà, ed i composti che nascono da una simile unione, mostrano proprietà differenti. Noi abbiamo stabilito (n. 3) che le sostanze sono fornite di differenti gradi di affinità le une con le altre:

1.7.4

pertanto quanto è maggiore l' affinità reciproca di due sostanze, d' altrettanto sono maggiori gli effetti che risultano dalla combinazione, e questi effetti sono appunto la neutralizzazione delle reciproche proprietà dei principj. L' affinità si mostra debole in certi corpi, ed al suo massimo di forza in altri. Le combinazioni risultanti da principj poco affini non producono neutralizzazione delle reciproche proprietà, quanto quelle che risultano dall' unione di principj che potentemente si attraggono. Quindi sebbene l'acqua nascondi la solidità dello zucchero e del sale, non è però abbastanza affine per rendere latenti le altre proprietà di tali corpi, ed in ispecie il sapor dolce od il salato, che li caratterizzano. Al contrario la calce assai affine all' aceto produce un effetto molto più considerevole. Essa nasconde la distintiva proprietà acida dell' aceto non che la di lui liquidità. L' aceto nel combinarsi alla calce perde il sapor acido, la sua volatilità, liquidità, odore ec. Parimente, siccome l' azione è reciproca, la calce perde nel combinarsi all' aceto le sue proprietà distintive, la coesione, il sapor caustico urinoso che specialmente la caratterizza, la proprietà di cangiare in rosso il colore del rabarbaro e simili. Dalla combinazione della calce coll' aceto risulta un composto che lungi dall' avere nè sapor

Digitized by Google

acido, nè sapore urinoso, ha un sapore salato, non ha la volatilità dell' aceto nè la coesione della calce, non altera i colori vegetabili ec. In simili combinazioni si mostra l'affinità nel suo massimo d'azione o di potenza.

12. Ma quale sarà la misura di questi differenti gradi di affinità dei corpi, e come si potrà dire che A abbia maggiore affinità con B, di quello che abbia con C? Noi abbiamo stabilito più sopra (n. 9.) che una sostanza A agisce tanto più sopra un' altra B, quanto è maggiore la sua quantità. Di più che quanto è maggiore l' affinità reciproca di due corpi, d'altrettanto sono maggiori gli effetti che risultano dalla combinazione, e che questi effetti sono la neutralizzazione delle reciproche proprietà (n. 11.). A misurare adunque la potenza d' affinità di due corpi relativamente ad un terzo, converrà prenderli in quantità uguali, ed osservare la differenza degli effetti che essi producono sopra questo. Se pertanto una sostanza A neutralizzerà le proprietà di una maggior quantità di C, di quello che possa neutralizzare B: si dirà che A ha maggior affinità con C, di quello abbia B. Così p. e. se a neutralizzare 100 parti di calce si ricerchino 100 parti di aceto, e solo 50 d'acqua forte, si dirà che l' acqua forte ha maggior affinità colla calce, di quello abbia

Digitized by Google

120

l'aceto, perchè 100 parti d'acqua forte potrebbero saturare 200 parti di calce. Questa quantità comparativa di una sostanza antagonista, necessaria a produrre tra due corpi di azione analoga lo stesso effetto, è l'espressione di ciò che si chiama *capacità di saturazione*. Quindi le quantità 200, e 100 di calce nell' indicato esempio, supposte necessarie a saturare uguali quantità d' acqua forte e di aceto, esprimono che la capacità di saturazione dell' aceto sta a quella dell' acqua forte per la calce, come 100 : 200; siccome poi l' affinità è reciproca, e reciproca la saturazione, così si dovrà nel calcolare la forza colla quale due sostanze antagoniste si combinano, e combinate resistono alle forze contrarie, aver in considerazione la somma delle due capacità che saranno l'espressione della mutua affinità di dette sostanze.

13. La capacità di saturazione serve di misura per determinare quale sia l'affinità comparativa di due sostanze con una terza antagonista, e serve pure fin a un certo segno per istabilire l'affinità comparativa di due sostanze antagoniste. Per quest' ultima determinazione però, vale a dire per fissare quale de' due principj antagonisti A, B abbia maggior azione sopra l'altro, vi può essere un altro elemento di misura. Le sostanze hanno generalmente delle

Digitized by Google

proprietà che portano nelle combinazioni a cui danno origine. Allorchè adunque una sostanza A che si combina ad una B, formando una combinazione A B, porta in questa una proprietà distintiva e sua particolare, indipendentemente da una quantità eccessiva alla saturazione delle proprietà dell'altra, vuol dire che nel mentre la sostanza A ha potenza bastante per neutralizzare le proprietà dell'altra B, questa è inetta a produrre la neutralizzazione compiuta di quelle di A, e perciò sarà maggiore l'azione di A sopra B, che quella di B sopra A.

14. Secondo quanto si è stabilito (n. 9. 12.), le sostanze messe in concorrenza d'affinità con sostanze antagoniste, esercitano l'azione loro con una forza proporzionale alla loro rispettiva capacità di saturazione, ed alla loro quantità. Questo rapporto composto si chiama *massa chimica*, e si dice perciò che le sostanze hanno un' azione proporzionale alla loro massa. Siccome poi si è detto (n. 8.) che acciò l'affinità abbia luogo si rende necessario che le molecole affini si ritrovino tra loro entro una determinata e prossima sfera d'attrazione, così è naturale che la massa delle sostanze in azione sia formata da quelle sole molecole che si trovano nella sfera d'attività.

15. Gli effetti dell'affinità di combinazione tra

Digitized by Google

due sostanze antagoniste A, B, diminuiscono a misura che esse si avvicinano alla saturazione: è questa una conseguenza dei principj fin ora esposti. Imperciocchè essendo l'affinità di una sostanza il risultato delle piccole forze attraenti delle molecole che la compongono decrescendo il numero delle medesime, per la loro saturazione deve diminuire per ciò l'affinità della sostanza composta di tali molecole. Influisce pure nella diminuzione della detta forza attrattiva la intromissione delle molecole saturate tra le non saturate, per cui rimangono vie più allontanate e fuori della sfera d'attività. Una combinazione pertanto che abbia incominciato a formarsi da principio in un dato tempo, progredendo ricerca un tempo maggiore alla sua ultimazione.

16. Se l'affinità dei corpi è in ragione della loro capacità di saturazione, e se la potenza d'affinità cresce in ragione della quantità dei corpi in azione, un composto AB non si potrà più decomporre completamente per mezzo di un terzo corpo C, nè formare una combinazione AC, invece di AB, nè isolare un principio B di una tale combinazione. Imperocchè sia A il principio antagonista di C che in combinazione a B forma il composto AB, e vi si opponga C: C agirà sopra di A in ragione della sua massa, ed eliminerà dalla combina-

Digitized by Google

zione una parte di B: si avrà pertanto la combinazione AC, e quella AB, non che i due principj B e C liberi per quella parte che non sarà saturata da A. Frattanto C non potrà decomporre il restante AB, perchè B agirà sopra A in ragione della sua massa, e colla quantità equilibrerà l'affinità superiore che può avere C per A. Questo è ciò appunto che avviene allor quando le sostanze non sono che animate da un' affinità di combinazione semplice nè concorrono altre affinità cospiranti che cagionino una preponderanza di forza verso alcuna delle sostanze in azione. Ripigliando l'esempio accennato, se B sarà volatile, che vuol dire avrà affinità pel calorico (v. *Calorico*); allora si otterrà la decomposizione totale di AB per C, perchè le forze per le quali C tende ad A, ed il calorico a B, si troveranno in opposizione. Così se AC sarà coerente e B affine ad un dissolvente presente, la decomposizione totale di AB avrà luogo: parimente se AC e B insieme saranno coerenti più che AB e C, avrà luogo la decomposizione totale. Finalmente se AC sarà volatile e B fisso, e vi si trovi presente il calorico, succederà la decomposizione totale di AB per C. In questi casi si vede che si rende necessario il concorso di un' altra forza oltre l'affinità semplice, e resta di più provato ciò che

Digitized by Google

si disse riguardo al rapporto che ha l' affinità di coesione con quella di combinazione (n. 4. 5.) e si dirà rapporto all' azione che il calorico esercita sopra le sostanze in qualità di corpo chimico (v. *Calorico*). Giova adunque risguardare la decomposizione assoluta dei composti come il risultato di più affinità riunite ed in opposizione, e non come il prodotto della semplice affinità di due sostanze, superiore a quella di una terza.

17. L' azione chimica dei composti è alcune volte dipendente dall' affinità delle loro molecole componenti, ed altre volte dipende dall' affinità delle molecole composte. Si suole indicare col nome di *affinità elementari* le affinità delle molecole componenti, chiamandosi *affinità risultante* quella che risiede nelle molecole composte. Si usa di tale denominazione (affinità risultante) credendosi che l' affinità di un composto, sia figlia dell' affinità di ciascun principio componente verso quella data sostanza antagonista, la di cui affinità verso le molecole composte di un corpo o le molecole componenti, si chiama pure risultante, oppure elementare.

18. Le precipitazioni, che si osservano accadere quando la coesione costituisce la forza necessaria a produrre una decomposizione, si ri-

Digitized by Google

ducono alle seguenti, e sono basate sui principj più sopra esposti (n. 16.). Un composto A B viene decomposto da C, e si precipita B (*a*). Un composto A B è decomposto da C, e si precipita A C (*b*). Un composto A B è decomposto da C, e si precipita A C, e B (*c*). Un composto A B è decomposto da C D, e si precipita A C (*d*). Un composto A B è decomposto da C D, e si precipitano A C e B D (*e*). Così le volatilizzazioni che hanno luogo nelle decomposizioni chimiche, seguono un ordine simile all' accennato per le precipitazioni (v. n. 16.).

19. Le citate decomposizioni assolute delle combinazioni per mezzo di sostanze semplici, o di sostanze composte, si erano per lo passato, incominciando da *Bergman* fino a *Bertollet*, attribuite alla sola affinità mutua dei principj semplici, indipendentemente dalla influenza della quantità degli stessi principj in azione e della coesione e volatilità dei medesimi. Si era perciò chiamata l' affinità di combinazione *attrazione*

(*a*) Nitrato di calce e potassa.
(*b*) Solfato di potassa e barite.
(*c*) Solfato di magnesia e barite.
(*d*) Carbonato di potassa e muriato di barite.
(*e*) Solfato d' argento, muriato di barite.

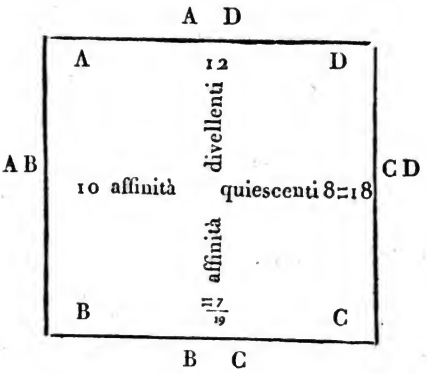
Digitized by Google

elettiva, e si era distinta in *attrazione elettiva semplice* ed *attrazione elettiva doppia*. Si abbia p. e. un composto A B, e per mezzo della sostanza C si decomponga, e si formi la combinazione A C invece di A B, si diceva che C ha un' attrazione elettiva maggiore con A di quello che abbia B. Così nel caso che due composti A B, C D misti insieme si decomponessero e dessero origine a due nuovi composti A D, B C, si diceva che la decomposizione è causata dall' *attrazione elettiva doppia*, o dall' *affinità di concorso* di A per D, e di B per C. Le conseguenze tratte da un non mediocre numero di fatti furono generalizzate a tutti i composti chimici ed a tutti si applicarono le leggi di codesta forza assoluta. Si immaginarono poi dei simboli per esprimere la concorrenza di tali forze, e furono chiamate forze o *affinità divellenti* quelle che danno luogo alla decomposizione, e forze o *affinità quiescenti* quelle che resistono alla decomposizione. Finalmente cotali forze furono espresse in valori numerici.

Digitized by Google

ESEMPIO

Decomposizione di AB *e* CD *per attrazione elettiva doppia.*



In questo caso come le forze divellenti 12+7 superano le quiescenti 10+8, così dovrebbe nascere la decomposizione di AB per CD, e quindi la formazione dei nuovi composti AD, BC (*a*). Tali simboli si potrebbero chiamare

(*a*) Quando per decomporre un composto AD non basta nè C separato nè B solo, ma BC uniti solamente bastano a decomporlo, *Fourcroy* dice nascere la decomposizione per *affinità doppia necessaria*; al contrario nascere per *affinità doppia superflua*, quando un solo corpo B p. e. o C basterebbe a decomporre AD.

Digitized by Google

simboli di decomposizioni chimiche, e di precipitazioni, non già simboli che indicano il valore delle forze d'affinità, giacchè abbiamo veduto (n. 16.) che le decomposizioni assolute sono il risultato di più forze cospiranti, non della affinità semplice di due corpi o di quattro fra di loro antagonisti due a due. Tuttavia le tavole dette d' affinità ed i simboli suddetti, possono giovare in alcuni casi per conoscere e determinare le decomposizioni: e se esse non sono vere rapporto alle cause alle quali si attribuirono, sono vere rapporto ai fatti dai quali sono dedotte. I valori numerici poi adoperati per esprimere la forza d'affinità sono del tutto arbitrarj: imperocchè non si ha un'unità normale a cui paragonarli, e si prescinde dalle influenze della forza di coesione, e dell' affinità del calorico. Volendo pertanto esprimere in numeri la forza d' affinità si devono prendere quei valori espressi dalle capacità di saturazione delle sostanze antagoniste: la determinazione però della forza d' affinità non è bastante per calcolare e predire le decomposizioni chimiche, sulla di cui conoscenza è appoggiata intieramente la chimica operativa. Se un dì si giungerà a conoscere i rapporti del calorico colle varie sostanze tra le quali si esercita l' affinità, e si avrà una misura dei gradi di coesione delle so-

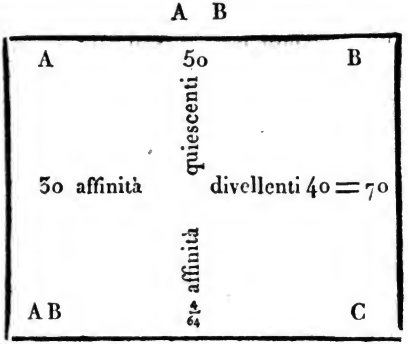
Digitized by Google

tanze medesime si potrà colla esatta determinazione delle capacità di saturazione arrivar a calcolare l' azion chimica delle sostanze le une sulle altre anche con cifre arabe: ma nello stato attuale della scienza ci dobbiamo contentare di determinazioni approssimative espresse dai segni di maggioranza, e di minoranza; ed è molto che si sieno conosciute le influenze della costituzione dei corpi, della capacità di saturazione, della quantità loro presente, del rapporto loro col calorico nelle decomposizioni chimiche; e comunque generali essere si possano queste conoscenze, esse arrecano grande servigio alla pratica, e la scienza sarà sempre debitrice al genio di *Bertollet* che ha saputo presentarle nel loro vero aspetto alla considerazione dei Chimici.

20. Quando non si voleva ammettere che la quantità fosse un elemento dell' azion chimica, e che si considerava l' affinità come una forza costante ed assoluta, per ispiegare i fenomeni delle decomposizioni parziali in ragione della massa, s' immaginarono prima delle affinità reciproche, poi delle affinità di eccesso, ossia si credette che tali decomposizioni parziali fossero cagionate dalle affinità dei composti verso uno dei loro componenti per cui facilmente l' altro venisse preso in combinazione da una sostanza

Digitized by Google

fornita di una affinità minore. Sia p. e. A B una combinazione mantenuta da una forza = 60 e C abbia un' affinità con B minore di quella abbia A, talchè una combinazione B C sia decomposta intieramente da A alla temperatura di 80° R.: opponendo C ad A B alla temperatura dell' atmosfera si abbia decomposizione parziale, si diceva:



come A B ha un' affinità con A (eccesso d' uno de' suoi principj) eguale a 30, e C un' affinità con B uguale a 40, e che coteste due forze divellenti 70 sono superiori alle affinità quiescenti A B = 60 + A B C = 4 = 64, così deve nascere decomposizione parziale di A B per C, quantunque in realtà C abbia minore affinità con B, di quello che abbia A.

Digitized by Google

Egli è vero che A può avere affinità con A B la quale sia cagione che B resti meno attratto da A per quella parte che risguarda la soprassaturazione di A B, ma è molto più vero che ogni sostanza agisce in ragione della sua massa chimica, e che A non decompone a 80° R. la combinazione C B per una forza assoluta superiore a C, ma perchè il calorico dall' altra parte attrae C: onde combinate le due forze opposte nasce la decomposizione totale di B C per A, che altrimenti non nascerebbe, e B si dividerebbe tra A e C in ragione delle loro masse. Indipendentemente adunque dall'immaginare nuove forze, si spiegano simili decomposizioni coi principj generali dell' azion chimica quali li abbiamo fin qui esposti.

EPILOGO.

Si conclude adunque 1.° Che l'affinità è una forza per mezzo della quale le particelle dei corpi si uniscono, e si mantengono unite. 2.° Che l'affinità di coesione è quella che mantiene l' unione delle particelle omogenee dei corpi, e che essa forza disuguale nelle molecole dei varj corpi non può essere ben misurata, perchè si confondono gli effetti dell' affinità di combinazione con quelli della forza di

Digitized by Google

coesione. 3.° Che l' affinità di combinazione è quella che presiede all' unione delle molecole eterogenee dei corpi, e che parimente è disuguale nei varj corpi (*a*), alcuni attraendosi più altri meno. 4.° Che l' affinità di coesione e quella di combinazione non sono diverse nè opposte, ma che anzi alcune volte l' una anima e rinvigorisce gli effetti dell'altra, e che le apparenti opposizioni non sono che il risultato dei gradi diversi dell' affinità delle molecole omogenee colle molecole eterogenee dei corpi. 5.° Che distrutta l'aggregazione dei corpi l'affinità di coesione sussiste, e non è che resa latente o superata da una quantità di forza che è la differenza tra l'affinità di combinazione che vince, e quella di coesione che vien superata. 6.° Che le precipitazioni non sono che il risultato della cessazione di un tal eccesso di potenza della affinità di combinazione sopra quella di coesione. 7.° Che acciò le particelle dei corpi si attraggano, devono trovarsi entro una determinata e prossima sfera d' attrazione. 8.° Che le sostanze

---

(*a*) Si usa di nominar corpi invece di molecole componenti i medesimi, per evitare una monotonia: già si è abbastanza compreso che l'azione chimica dei corpi si riferisce sempre a quella delle loro molecole.

Digitized by Google

si attraggono in ragione della loro quantità che si trova entro una tale sfera d' attività. 9.° Che l'attrazione è mutua, e la forza per cui sussiste una combinazione, è la somma delle attrazioni reciproche dei principj combinati. 10.° Che l' affinità di combinazione dà origine ai corpi composti in cui si osservano novelle proprietà, nè più quelle dei principj componenti, i quali reciprocamente si nascondono le loro caratteristiche: e che è tanto maggiore l'affinità quanto sono maggiori questi effetti. 11.° Che è tanto maggiore l'affinità delle sostanze per altre sostanze, quanto più ne possono ricevere in combinazione nascondendo le proprietà di quelle: ossia che l'affinità dei corpi si misura dalla loro capacità di saturazione. 12.° Che tra due sostanze che mutuamente si attraggono, quella che dà più i suoi caratteri alla combinazione, è anche quella che ha maggior potenza sopra l'altra. 13.° Che gli effetti dell'affinità di combinazione s' illanguidiscono approssimandosi il punto di saturazione. 14.° Che i composti agiscono alcune volte per un' affinità elementare, ed altre volte per affinità risultante. 15.° Che le decomposizioni assolute dei composti sono prodotte da più forze unite ed in opposizione, e non da una affinità semplice di due sostanze. 16.° Che da tali forze combinate si devono

ripetere le precipitazioni, e le volatilizzazioni che succedono alle decomposizioni, le quali volatilizzazioni e precipitazioni nello stesso tempo sono cause efficienti delle decomposizioni medesime. 17.° Che gli effetti dell' attrazione elettiva di *Bergman* sono il risultato delle summentovate forze cospiranti ed opposte, e che le tavole dette d'affinità sono tavole di decomposizioni chimiche e di precipitazioni. 18.° Che per esprimere in valori numerici l' azione chimica dei corpi, sono necessarie le determinazioni delle affinità del calorico, o di altri solventi che per un' affinità risultante, od elementare agiscono sulle combinazioni, e dei rapporti della forza di coesione: e che per avere l' espressione delle forze d' affinità dei corpi bisogna ricorrere alla loro mutua capacità di saturazione (*a*).

(*a*) Volendosi approfondare nella parte storica e scientifica della dottrina delle affinità bisogna consultare *Bergman*, *De affinitatibus electivis* Opusc. Chim. et phys. *Morveau*. *Enciclopédie affinité* part. Chim.. *Bertollet*, *Recherches sur les lois de l'affinité*. — *Statique Chimique*; e questi autori basteranno a chi vorrà istruirsi perfettamente sul sistema delle affinità chimiche.

93 943429

Digitized by Google

Digitized by Google